

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-209781

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月3日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 1 0 M 169/04

C 1 0 M 169/04

105/18

105/18

107/08

107/08

129/28

129/28

// C 1 0 N 30:06

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平10-10715

(22) 出願日

平成10年(1998) 1月22日

(71) 出願人 000001199

株式会社神戸製鋼所

兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号

(72) 発明者 山本 哲也

兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号

株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72) 発明者 佐伯 公三

兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号

株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72) 発明者 佐伯 主税

神奈川県秦野市平沢65番地 株式会社神戸
製鋼所秦野工場内

(74) 代理人 弁理士 藤巻 正憲

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 抽伸加工用潤滑油

(57) 【要約】

(修正有)

【課題】 焼鈍後の管内残油が低いレベルのままで、潤滑性を向上させることができ、これにより抽伸加工時のプラグの焼き付きを防止することができ、低残油性と高潤滑性の双方の特性が優れた抽伸加工用潤滑油を提供する。

【解決手段】 40℃動粘性率が150乃至25000 cStであり、赤外全反射吸収法によって測定した場合、 $-(CH_2)_n-$ に由来する 740 cm^{-1} における赤外吸光度Iが0.00119未満であるポリブテンを70重量%以上含有し、 $R-O-(R^1O)_m-(R^2O)_n-R^3$ (但し、R、 R^3 は水素又は炭化水素基、 R^1 、 R^2 アルキレン基であり、 $m+n=1\sim3$ である) の一般式で表されるグリコールエーテルの添加により、40℃動粘性率を100乃至5000 cStとした潤滑油を基油とし、これに、炭素数6乃至10の脂肪酸を1乃至10重量%添加したものであることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 40℃動粘性率が150乃至25000 cStであり、赤外全反射吸収法によって赤外吸光度Iを測定した場合、 $-(CH_2)_n-$ に由来する740cm⁻¹における赤外吸光度Iが0.00119未満であるポリブテンを70重量%以上含有し、 $R-O-(R^1O)_m-(R^2O)_n-R^3$ （但し、R、R³は水素又は炭化水素基、R¹、R²は炭素数2又は3のアルキレン基であり、m+n=1~3である）の一般式で表されるグリコールエーテルの添加により、40℃動粘性率を100乃至5000cStとした潤滑油を基油とし、これに、炭素数6乃至10の脂肪酸を1乃至10重量%添加したものであることを特徴とする抽伸加工用潤滑油。

【請求項2】 40℃動粘性率が100乃至5000cStであり、赤外全反射吸収法によって赤外吸光度Iを測定した場合、 $-(CH_2)_n-$ に由来する740cm⁻¹における赤外吸光度Iが0.00119未満であるポリブテンを基油とし、これに炭素数が6乃至10の脂肪酸を1乃至10重量%添加したものであることを特徴とする抽伸加工用潤滑油。

【請求項3】 前記脂肪酸の炭素数が8であることを特徴とする請求項1又は2に記載の抽伸加工用潤滑油。

【請求項4】 前記脂肪酸がオクタン酸又は2-エチルヘキサン酸からなる群から選択された少なくとも1種であることを特徴とする請求項1又は2に記載の抽伸加工用潤滑油。

【請求項5】 長尺焼鈍コイル銅管用の内面抽伸油であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項に記載の抽伸加工用潤滑油。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はエアコン及び冷蔵庫の熱交換器等に使用される長尺焼鈍コイル銅管等の抽伸加工用として好適である抽伸加工用潤滑油に関し、特に焼鈍後の管内残油及びその他の炭化物等の残査物が少ないと共に、管内面の潤滑性及び焼き付き防止性を向上させることができる抽伸加工用潤滑油に関する。

【0002】

【従来の技術】エアコン及び冷蔵庫の熱交換器等に使用される長尺焼鈍コイル銅管、特に長さが1800乃至5000mの超長尺の焼鈍コイル銅管は、通常潤滑油を使用する抽伸工程によって銅管に加工され、これをコイル状に巻き取りした後、還元性雰囲気又は不活性雰囲気中で500℃以上の温度で加熱焼鈍が施される。

【0003】従来、このような長尺焼鈍コイル銅管の内面抽伸油としては、主としてポリブテンのような高粘性率の合成油に脂肪酸エステル又は低級イソパラフィン等を添加して、動粘性率を調整した潤滑油が使用されてきた。これらの潤滑油の蒸発乾留温度は、通常450℃以下であるため、抽伸加工後の焼鈍において、銅管内で気

化するか又は熱分解することにより完全にガス化して、コイル端部から管外に排出される。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、コイル長が極めて長い場合又は管径が極めて小さい場合は、ガス化された潤滑油は完全には管外に排出されないで、冷却過程においてガス成分の一部が凝縮し、管内に残油及び残渣を生成してしまう。

【0005】近時、環境保全のためにフロン規制が実施されており、エアコン及び冷蔵庫等の冷凍システムには、HFC（Hydrofluorocarbon）系のフロンガスが代替冷媒として使用されるようになってきている。しかし、このHFC系冷媒と炭化水素系の油とは相溶しないので、管内に残油が存在したまま銅管コイルを加工して、エアコン又は冷蔵庫等の熱交換器を製造した場合に、管内の残油が冷凍システムの運転に支障をきたしたり、コンタミネーション（汚染）によるキャピラリーの目詰まり等の問題を引き起こすことがある。

【0006】また、長尺焼鈍コイル銅管の管内残油は、エアコン及び冷蔵庫等の熱交換器の組立作業時のろう付け作業において、ろう付け不良を引き起こす原因ともなっている。更に、脂肪酸エステルを粘度調整剤として使用して抽伸し、これを焼鈍した場合、管内に残油が存在すると、焼鈍コイル銅管に異臭を生じることもある。

【0007】このような種々の欠点を克服するために、超長尺コイル銅管の管内残油を低減することが強く要望されてきている。

【0008】本発明はかかる問題点に鑑みてなされたものであって、焼鈍後の管内残油が低いレベルのままで、潤滑性を向上させることができ、これにより抽伸加工時のプラグの焼き付きを防止することができ、低残油性と高潤滑性の双方の特性が優れた抽伸加工用潤滑油を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本願第1発明に係る抽伸加工用潤滑油は、40℃動粘性率が150乃至25000cStであり、赤外全反射吸収法によって赤外吸光度Iを測定した場合、 $-(CH_2)_n-$ に由来する740cm⁻¹における赤外吸光度Iが0.00119未満であるポリブテンを70重量%以上含有し、 $R-O-(R^1O)_m-(R^2O)_n-R^3$ （但し、R、R³は水素又は炭化水素基、R¹、R²は炭素数2又は3のアルキレン基であり、m+n=1~3である）の一般式で表されるグリコールエーテルの添加により、40℃動粘性率を100乃至5000cStとした潤滑油を基油とする。

【0010】また、本願第2発明に係る抽伸加工用潤滑油は、40℃動粘性率が100乃至5000cStであり、赤外全反射吸収法によって赤外吸光度Iを測定した場合、 $-(CH_2)_n-$ に由来する740cm⁻¹における赤外吸光度Iが0.00119未満であるポリブテンを

基油とする。

【0011】本願第1発明及び第2発明は、これらの基油に、炭素数6乃至10の脂肪酸を1乃至10重量%添加したものである。

【0012】前記脂肪酸の炭素数は8であることが好ましい。また、前記脂肪酸はオクタン酸又は2-エチルヘキサン酸であることが好ましい。

【0013】なお、本発明において、ポリブテン中のn-ブテン比率を規定するための 740 cm^{-1} の吸光度Iは、水平状全反射吸収測定装置に、結晶長さ70mm、結晶厚さ3mmのZnSe製の液体測定用結晶を使用し、MCT検出器を備えた日本電子(株)製FT-1Rを用いて、入射角が 60° 、分解能が 4 cm^{-1} 、積算回数が1000回の条件で測定したものである。この条件では、反射回数6.7回に相当する赤外吸収スペクトルが得られるため、本発明においては、吸光度Iを $734\sim 743\text{ cm}^{-1}$ に現れる $-(\text{CH}_2)_n-$ 基の反射1回当たりの吸収強度の絶対値として求めた。

【0014】

【発明の実施の形態】本願発明者等の一部は、 40°C 動粘性率が150乃至25000cStであると共に、赤外全反射吸収法によって赤外吸光度Iを測定した場合、 $-(\text{CH}_2)_n-$ に由来する 740 cm^{-1} における赤外吸光度Iが0.00119未満であるポリブテンを70重量%以上含有し、 $\text{R}-\text{O}-\text{R}^1\text{O}-\text{R}^2\text{O}-\text{R}^3$ (但し、R、 R^3 は水素又は炭化水素基、 R^1 、 R^2 は炭素数2又は3のアルキレン基であり、 $m+n=1\sim 3$ である)の一般式で表されるグリコールエーテルの添加により、 40°C 動粘性率を100乃至5000cStとした潤滑油からなる抽伸加工油を先に出願した(特願平09-112926、以下先行出願)。この先行出願に係る抽伸加工油は、管内の残油を低コストで低減できる。

【0015】しかしながら、この潤滑油を使用して抽伸加工を行うと、焼鈍後の管内残油は少なくできるものの、抽伸回数が多く又は抽伸加工率が高くなると、プラグに焼き付きが発生し、そのためプラグ寿命が低下すると共に、管内にプラグマークが発生することによって、製品価値が低下することがあることが判明した。

【0016】そこで、本願発明者等は、更に、低残油性と高潤滑性の双方の特性を兼ね備えた抽伸加工用潤滑油を開発すべく種々の研究を行った。その結果、本発明者等は、残油性は前記先行出願に開示されたようにポリブテンを基油として使用することにより低減し、これに適切な油性剤を添加することにより、その低残油性を損なうことなく潤滑性を更に向上できることを見出した。

【0017】以下、潤滑油の動粘性率と添加する脂肪酸の限定理由について述べる。一般に、銅又は銅合金管の抽伸加工において、潤滑油は銅又は銅合金管とプラグとの間に導入されて油膜を形成するとされている。潤滑油の動粘性率が100cSt未満では、抽伸加工時に導入

される油量が少なく、油膜厚さが十分でないため、潤滑性が悪い。このため、銅管とプラグとの間に焼付が発生し、プラグ寿命低下及び抽伸破断を引き起こすことがあり、潤滑油として不適である。

【0018】潤滑油の動粘性率が5000cStを超えると、抽伸加工時に必要以上に厚い油膜が形成されて、抽伸後の銅管内面の付着油量が増加し、その結果、焼鈍後に残留する油量が多くなり、ろう付け不良の原因となるため好ましくない。

【0019】以上の理由から、銅管抽伸加工に使用する潤滑油の粘度は100乃至5000cStに限定される。

【0020】また、動粘性率が5000cStを超えるポリブテンでも、本願請求項1及び先行出願に係る発明のように、赤外全反射吸収法によって赤外吸光度Iを測定した場合、 $-(\text{CH}_2)_n-$ に由来する 740 cm^{-1} における赤外吸光度Iが0.00119未満であれば、 $\text{R}-\text{O}-\text{R}^1\text{O}-\text{R}^2\text{O}-\text{R}^3$ (但し、R、 R^3 は水素又は炭化水素基、 R^1 、 R^2 は炭素数2又は3のアルキレン基であり、 $m+n=1\sim 3$ である)の一般式で表されるグリコールエーテルを30重量%未満の範囲で添加し、100乃至5000cStに粘度を調整することにより、本発明に使用することができる。

【0021】脂肪酸は油性剤として知られ、添加することにより摩擦を低減するとされている。一般的な傾向として、脂肪酸の炭素数が大きくなると、その添加により潤滑性は向上するが、沸点が上昇するため、残油性が悪化する。本発明者等は、添加する脂肪酸の炭素数が6より小さくなると潤滑性が十分でなく、更に、銅に対する腐食感受性が高まり、変色等の異常を引き起こす虞があることを見出した。また、焼鈍時に速やかに管内から散逸するためには、沸点が 270°C 以下であることが必要である。脂肪酸の炭素数が10より大きくなると沸点が 270°C を超えるため、管内残油となる虞があり、好ましくない。そのため、添加剤は炭素数が6乃至10の脂肪酸に限定される。毒性については、いずれの化合物も有害物分類に該当せず、問題はない。

【0022】炭素数が6の脂肪酸としてはヘキサン酸がある。また、炭素数が8の脂肪酸としてはオクタン酸及び2-エチルヘキサン酸がある。更に、炭素数が9の脂肪酸としてはデカン酸がある。これに対し、ペンタン酸は炭素数が5であり、ラウリン酸は炭素数が12であるため、本発明に使用できない。

【0023】本発明において、添加剤が炭素数6乃至10の脂肪酸であれば実用上問題なく効果が発揮される。その一方で、先に述べた潤滑性と残油性との相反する関係から、添加する脂肪酸に最適炭素数が存在する。炭素数6乃至10の脂肪酸のうち、炭素数が8以上になると潤滑性がより優れたものとなるため、更に一層、工具寿命の延長が期待できる。しかし、炭素数が9及び10に

なると、実用上問題はないものの残油量が多くなる。よって、炭素数8の脂肪酸を添加剤として用いることが望ましい。更に、炭素数8の脂肪酸において、構造が直鎖のn-オクタン酸は油性効果が大きく、潤滑性が優れているため、より望ましい。

【0024】以上の理由から、本発明の目的に合致する低残油性と高潤滑性のいずれの特性も兼ね備える添加剤である脂肪酸の炭素原子数は、6乃至10であり、望ましくは炭素原子数が8であり、より望ましくはオクタン酸である。

【0025】本発明においては、脂肪酸の添加量は、潤滑油組成物全体に対して、1乃至10重量%である。脂肪酸添加量が1重量%未満の場合には潤滑性が不十分であるため、工具寿命が向上しない。また、脂肪酸の添加量が10重量%を超えると、潤滑性向上効果は飽和状態となり、添加量に見合った効果が期待できず、非効率である。更に、脂肪酸の添加量が10重量%を超えると、焼鈍時に全ての潤滑油が揮発するということができなくなり、残油になることがある。

【0026】なお、本発明に係る脂肪酸は工業用途及び試薬用途のいずれであっても問題なく使用することができる。

【0027】

【実施例】以下、本発明の実施例に係る抽伸加工用潤滑油について、その特性を本発明の範囲から外れる比較例の抽伸加工用潤滑油と比較してその効果を説明する。りん脱酸銅の鋳塊を熱間押出し、冷間圧延した後、ブルブロックにて所定回数抽伸加工することにより、外径が9.52mm、厚さが0.41mmの管を得た。潤滑油は2種類の基油(AとB)に本発明にて規定した添加剤を配合して抽伸加工に使用した。なお、基油Aは $-(CH_2)_n-$ に由来する 740 cm^{-1} における赤外吸光度Iが0.00119未満であるポリブテンに5%のジエチレングリコールを添加し、 40°C での動粘性率が5000cStになるように調整したもの、基油Bは $-(CH_2)_n-$ に由来する 740 cm^{-1} における赤外吸光度Iが0.00119未満で、 40°C での動粘性率が5000

cStであるポリブテンである。

【0028】抽伸加工後に、銅管を長さが2000mのコイル状に巻き取った後、管焼鈍時に、管内に窒素ガスを20リットル/分の流量で流し、30分間バージを行ってから、光輝焼鈍炉にて焼鈍を実施した。

【0029】焼鈍後のコイルから長さ10mずつ15点分の残油測定用銅管サンプルを切断し、HCFC141b溶剤(ハイドロクロロフルオロカーボン)にて内面を洗浄することにより、管内残油を抽出した。抽出液を加温して溶剤分を気化させた後、管内残油の重量を測定し、ブランク量を差し引いて、銅管1m当たりの残油量を算出した。

【0030】工具の焼付に関しては、プラグ表面に焼付痕が発生するまでに抽伸加工できた銅管の延べ長さで評価した。焼付痕は目視又は光学顕微鏡にて発生の有無を判断した。抽伸延べ長さが5kmに達した後においてプラグ焼付が生じないものを◎、3km後において焼付が生じなかったものを○、3km抽伸後において焼付が生じたものを×と評価した。実用上は○以上の評価であれば良好と判断される。

【0031】ろう付けの評価は、BCuP-2のりん銅ろう(線径1.6mm)を使用し、評価材を拡張した後、銅管を差し込み、プロパンガスで6秒間加熱してろう付けした。そして、管内に $3.0 \times 10^4\text{ Pa}$ の圧力のフロンガスを充填した際に、ろう材未充填によるガス漏れの無いものを○、ガス漏れが起きたものを×とした。

【0032】その結果を下記表1乃至8に示す。表1乃至4は、添加剤の種類、 40°C における動粘度、最大残留油分量及び平均残留油分量を示す。表5乃至8は工具の焼き付きの有無及びろう付け不良の有無を示す。また、表1及び5は基油での実施例、表2及び6は基油Bでの実施例、表3及び7は基油Aでの比較例、表4及び8は基油Bでの比較例である。

【0033】

【表1】

	No.	添加剤	動粘度 cSt at40℃	最大 残留油分量 (mg/m)	平均 残留油分量 (mg/m)
実施例	1	1%ヘキサン酸	4600	0.37	0.10
	2	5%ヘキサン酸	3400	0.41	0.11
	3	10%ヘキサン酸	2300	0.48	0.13
	4	1%オクタン酸	4600	0.38	0.10
	5	5%オクタン酸	3500	0.41	0.11
	6	10%オクタン酸	2500	0.48	0.13
	7	1%2-エチルヘキサン酸	4600	0.37	0.10
	8	5%2-エチルヘキサン酸	3600	0.41	0.11
	9	10%2-エチルヘキサン酸	2600	0.48	0.13
	10	1%デカン酸	4600	0.38	0.12
	11	5%デカン酸	3600	0.44	0.14
	12	10%デカン酸	2700	0.49	0.16

【0034】

【表2】

	No.	添加剤	動粘度 cSt at40℃	最大 残留油分量 (mg/m)	平均 残留油分量 (mg/m)
実施例	13	1%ヘキサン酸	4600	0.38	0.10
	14	5%ヘキサン酸	3400	0.42	0.11
	15	10%ヘキサン酸	2300	0.48	0.13
	16	1%オクタン酸	4600	0.38	0.10
	17	5%オクタン酸	3500	0.43	0.11
	18	10%オクタン酸	2500	0.48	0.13
	19	1%2-エチルヘキサン酸	4600	0.39	0.10
	20	5%2-エチルヘキサン酸	3600	0.44	0.11
	21	10%2-エチルヘキサン酸	2600	0.48	0.13
	22	1%デカン酸	4600	0.38	0.12
	23	5%デカン酸	3600	0.44	0.14
	24	10%デカン酸	2700	0.49	0.16

【0035】

【表3】

	No.	添加剤	動粘度 cSt at40℃	最大 残留油分量 (mg/m)	平均 残留油分量 (mg/m)
比較例	1	0.5%オクタン酸	4800	0.35	0.10
	2	15%オクタン酸	1800	1.89	0.62
	3	0.5%2-エチルヘキサン酸	4800	0.36	0.11
	4	15%2-エチルヘキサン酸	1900	1.72	0.53
	5	5%ヘンタン酸	3300	0.40	0.14
	6	10%ヘンタン酸	2200	0.48	0.17
	7	1%ラリリン酸	4900	1.21	0.42
	8	5%ラリリン酸	3800	2.24	0.87

【0036】

【表4】

	No.	添加剤	動粘度 cSt at40℃	最大 残留油分量 (mg/m)	平均 残留油分量 (mg/m)
比較例	9	0.5%オクタン酸	4800	0.37	0.10
	10	15%オクタン酸	1800	1.92	0.65
	11	0.5%2-エチルヘキサン酸	4800	0.37	0.13
	12	15%2-エチルヘキサン酸	1900	1.91	0.66
	13	5%ヘンタン酸	3300	0.41	0.11
	14	10%ヘンタン酸	2200	0.49	0.13
	15	1%ラリリン酸	4900	1.23	0.44
	16	5%ラリリン酸	3800	2.46	0.89

【0037】

30 【表6】

【表5】

	No.	添加剤	工具の 焼き付き	ろう付け 不良有無
実施例	1	1%ヘキサン酸	○	○
	2	5%ヘキサン酸	○	○
	3	10%ヘキサン酸	○	○
	4	1%オクタン酸	◎	○
	5	5%オクタン酸	◎	○
	6	10%オクタン酸	◎	○
	7	1%2-エチルヘキサン酸	◎	○
	8	5%2-エチルヘキサン酸	◎	○
	9	10%2-エチルヘキサン酸	◎	○
	10	1%デカン酸	◎	○
	11	5%デカン酸	◎	○
	12	10%デカン酸	◎	○

【0038】

40

	No.	添加剤	工具の 焼き付き	ろう付け 不良有無
実施例	13	1%ヘキサン酸	○	○
	14	5%ヘキサン酸	○	○
	15	10%ヘキサン酸	○	○
	16	1%オクタン酸	◎	○
	17	5%オクタン酸	◎	○
	18	10%オクタン酸	◎	○
	19	1%2-エチルヘキサン酸	◎	○
	20	5%2-エチルヘキサン酸	◎	○
	21	10%2-エチルヘキサン酸	◎	○
	22	1%デカン酸	◎	○
	23	5%デカン酸	◎	○
	24	10%デカン酸	◎	○

【0039】

50 【表7】

	No.	添加剤	工具の 焼き付き	ろう付け 不良有無
比較例	1	0.5%オクタン酸	×	○
	2	15%オクタン酸	◎	×
	3	0.5%2-エチルヘキサン酸	×	○
	4	15%2-エチルヘキサン酸	◎	×
	5	5%ペンタン酸	×	○
	6	10%ペンタン酸	×	○
	7	1%ラウリン酸	◎	×
	8	5%ラウリン酸	◎	×

【0040】

【表8】

	No.	添加剤	工具の 焼き付き	ろう付け 不良有無
比較例	9	0.5%オクタン酸	×	○
	10	15%オクタン酸	◎	×
	11	0.5%2-エチルヘキサン酸	×	○
	12	15%2-エチルヘキサン酸	◎	×
	13	5%ペンタン酸	×	○
	14	10%ペンタン酸	×	○
	15	1%ラウリン酸	◎	×
	16	5%ラウリン酸	◎	×

【0041】これらの表1乃至8に示すように、実施例No. 1～24の抽伸加工用潤滑油は、管内残留油分量が少なく、プラグに焼付が生じなく、またろう付け不良によるガスのリークも認められなかった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

C10N 40:24

(72)発明者 土屋 昭則

神奈川県秦野市平沢65番地 株式会社神戸
製鋼所秦野工場内

【0042】これに対し比較例No. 1, 3, 9, 11の潤滑油は、8個の炭素原子を有する脂肪酸（オクタン酸、2-エチルヘキサン酸）を添加しているが、その添加量が0.5%と少ないため、良好な潤滑性能が得られず、プラグに焼付が生じた。

【0043】比較例No. 2, 4, 10, 12は、8個の炭素原子を有する脂肪酸（オクタン酸、2-エチルヘキサン酸）を添加しているが、その添加量が15%と多いため、焼鈍後の管内残留油分量が多く、ろう付け不良によるガスのリークが認められた。

【0044】比較例No. 5, 6, 13, 14は、5個の炭素原子を有する脂肪酸（ペンタン酸）を添加しているため、良好な潤滑性能が得られず、プラグに焼付が生じた。

【0045】比較例No. 7, 8, 15, 16は、12個の炭素原子を有する脂肪酸（ラウリン酸）を添加しているため、焼鈍時の熱分解性が悪く、残留する油分量が多いため、ろう付け不良によるガスのリークが認められた。

【0046】また、実施例No. 4～12及び実施例No. 16～24は、炭素原子数が8個以上の脂肪酸であるので、潤滑性が著しく優れている。このため、工具焼付評価は◎となっている。実施例No. 10～12及び実施例22～24は、炭素原子数が9個の脂肪酸（デカン酸）であるので、潤滑性が優れ、リークも発生していない。

【0047】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明に係る抽伸加工用潤滑油は、低残油性と高潤滑性との双方の特性を兼ね備えており、プラグ焼き付きを生じることなく、管内残油が少ない銅又は銅合金管を高効率で製造することができる。

F I

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-209781

(43)Date of publication of application : 03.08.1999

(51)Int.Cl. C10M169/04
C10M105/18
C10M107/08
C10M129/28
// C10N 30:06
C10N 40:24

(21)Application number : 10-010715

(71)Applicant : KOBE STEEL LTD

(22)Date of filing : 22.01.1998

(72)Inventor : YAMAMOTO TETSUYA
SAEKI KOZO
SAEKI CHIKARA
TSUCHIYA AKINORI

(54) LUBRICATING OIL FOR EXTRACTIVE DRAW PROCESSING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject lubricating oil capable of improving lubricity while leaving in-pipe residual oil at low levels after annealing operation to effect preventing a plug under extractive draw processing from scorching, therefore excellent in both characteristics, i.e., low residual oil level and high lubricity.

SOLUTION: This lubricating oil is obtained by incorporating a base oil with 1-10 wt.% of a 6-10C fatty acid, wherein the base oil is such one as to contain Z70 wt.% of a polybutene with a 40° C dynamic viscosity of 150-25,000 cSt and infrared absorbance I at 740 cm⁻¹ attributed to -(CH₂)_n- of <0.00119 determined by infrared total reflection absorption method and have a 40° C dynamic viscosity of 100-5,000 cSt by the addition of a glycol ether of the general formula: R-O-(R₁O)_m-(R₂O)_n-R₃ (R and R₃ are each H or a hydrocarbon group; R₁ and R₂ are each an alkylene group; (n+m)=1-3).

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]When 40 ** kinematic viscosity is 150 thru/or 25000cSt and the infrared absorbance I is measured with an infrared total-internal-reflection absorption process, $(CH_2)_n$ - The infrared absorbance I in 740 cm^{-1} originating in $_n$ - contains polybutene which is less than 0.00119 70% of the weight or more, $R-O-(R^1O)_m - (R^2O)_n - R^3$. By addition of glycol ether expressed with a general formula of (however, hydrogen or a hydrocarbon group, R^1 , and R^2 are the carbon number 2 or an alkylene group of 3, and R and R^3 is $m+n=1-3$). A lubricating oil for drawing processing using as base oil a lubricating oil which set 40 ** kinematic viscosity to 100 thru/or 5000cSt, and adding fatty acid of the carbon numbers 6 thru/or 10 1 thru/or 10% of the weight to this.

[Claim 2]When 40 ** kinematic viscosity is 100 thru/or 5000cSt and the infrared absorbance I is measured with an infrared total-internal-reflection absorption process, $-(CH_2)_n$ A lubricating oil for drawing processing, wherein the infrared absorbance I in 740 cm^{-1} originating in $_n$ - uses as base oil polybutene which is less than 0.00119 and a carbon number adds fatty acid of 6 thru/or 10 1 thru/or 10% of the weight to this.

[Claim 3]The lubricating oil for drawing processing according to claim 1 or 2, wherein a carbon number of said fatty acid is 8.

[Claim 4]The lubricating oil for drawing processing according to claim 1 or 2, wherein said fatty acid is at least one sort chosen from a group which consists of octanoic acid or 2-ethylhexanoic acid.

[Claim 5]A lubricating oil for drawing processing given in any 1 paragraph of claims 1 thru/or 4 being the inner surface drawing oils for long annealing coil copper pipes.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]About the lubricating oil for drawing processing suitable as objects for drawing processing, such as a long annealing coil copper pipe used for the heat exchanger of an air-conditioner and a refrigerator, etc., especially, this invention has few residue things, such as bottom oil in a pipe after annealing, and other carbide, and. It is related with the lubricating oil for drawing processing which can raise the lubricity of a tube interior, and seizure tightness.

[0002]

[Description of the Prior Art]The long annealing coil copper pipe used for the heat exchanger of an air-conditioner and a refrigerator, etc., especially the annealing coil copper pipe of a super-long picture whose length is 1800 thru/or 5000m, Usually, it is processed into a copper pipe by the drawing process of using a lubricating oil, and after rolling round and making this into a coiled form, heating annealing is given at the temperature of not less than 500 ** by the reducing atmosphere or an inert atmosphere.

[0003]As an inner surface drawing oil of such a long annealing coil steel pipe, fatty acid ester or low-grade isoparaffin was conventionally added mainly to the synthetic oil of a rate of high viscosity like polybutene, and the lubricating oil which adjusted kinematic viscosity has been used. Since the evaporation carbonizing temperature of these lubricating oils is usually 450 ** or less, in annealing after drawing processing, whether it evaporates within a copper pipe, and by carrying out a pyrolysis, it is gasified thoroughly and discharged out of a pipe from a coil end.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, when coil length is very long, or when a tube diameter is very small, since it is not thoroughly discharged out of a pipe, in a cooling process, some gas constituents will condense the gasified lubricating oil, and it will generate bottom oil and residue in a pipe.

[0005]Recently, fluorine regulation is carried out for environmental protection and the chlorofluorocarbon of a HFC (Hydrofluorocarbon) system is increasingly used for

refrigeration systems, such as an air-conditioner and a refrigerator, as a substitute refrigerant. However, since this HFC system refrigerant and the oil of a hydrocarbon system do not dissolve, while bottom oil had existed in the pipe, a copper pipe coil is processed, When heat exchangers, such as an air-conditioner or a refrigerator, are manufactured, the bottom oil in a pipe may interfere with operation of a refrigeration system, or may cause problems, such as blinding of the capillary tube by contamination (contamination), to it.

[0006]The bottom oil in a pipe of the long annealing coil copper pipe is also the cause which curses at the time of the assembly operation of heat exchangers, such as an air-conditioner and a refrigerator, and causes poor soldering in work. When drawing is carried out using fatty acid ester as a viscosity controlling agent, this is annealed and bottom oil exists in a pipe, a nasty smell may be emanated in an annealing coil copper pipe.

[0007]In order to conquer such various faults, it has been requested strongly that the bottom oil in a pipe of a super-long picture coil copper pipe is reduced.

[0008]This invention was made in view of this problem, and is ****. The purpose is to provide the lubricating oil for drawing processing in which could raise lubricity and could prevent the seizure of the plug at the time of drawing processing by this while the bottom oil in a pipe of ** had been a low level, and low bottom oil nature and the characteristic of the both sides of high lubricity were excellent.

[0009]

[Means for Solving the Problem]The 40 ** kinematic viscosity of a lubricating oil for drawing processing concerning the 1st invention of this application is 150 thru/or 25000cSt, When the infrared absorbance I is measured with an infrared total-

internal-reflection absorption process, the infrared absorbance I in 740 cm^{-1} originating in $-(\text{CH}_2)_n-$ contains polybutene which is less than 0.00119 70% of the

weight or more, $\text{R}-\text{O}-(\text{R}^1\text{O})_m-(\text{R}^2\text{O})_n-\text{R}^3$. Let a lubricating oil which set 40 ** kinematic viscosity to 100 thru/or 5000cSt be base oil by addition of glycol ether expressed with a general formula of (however, hydrogen or a hydrocarbon group, R^1 , and R^2 are the carbon number 2 or an alkylene group of 3, and R and R^3 is $m+n=1-3$).

[0010]A lubricating oil for drawing processing concerning the 2nd invention of this application, 40 ** kinematic viscosity is 100 thru/or 5000cSt, and when the infrared absorbance I is measured with an infrared total-internal-reflection absorption process, the infrared absorbance I in 740 cm^{-1} originating in $-(\text{CH}_2)_n-$ uses as base oil polybutene which is less than 0.00119.

[0011]The 1st invention of this application and the 2nd invention add fatty acid of the carbon numbers 6 thru/or 10 1 thru/or 10% of the weight to such base oil.

[0012]As for a carbon number of said fatty acid, it is preferred that it is 8. As for said fatty acid, it is preferred that they are octanoic acid or 2-ethylhexanoic acid.

[0013]The absorbance I of 740 cm^{-1} for specifying n -butene ratio in polybutene in this invention. A crystal for fluid measurement made from ZnSe (crystal 70 mm in length, and crystal 3 mm in thickness) is used for a horizontal form total-internal-reflection absorption measuring device, using FT-IR by JEOL Co., Ltd. provided with a MCT detector, an incidence angle measures at 60 degrees, resolution measures by 4 cm^{-1} , and an integration count measures on 1000 times of conditions. In this condition, since an infrared absorption spectrum equivalent to 6.7 reflecting times was obtained, in this invention, it asked for the absorbance I as an absolute value of absorption intensity per [which appears in $734\text{--}743\text{ cm}^{-1}$] reflection of a $-(\text{CH}_2)_n-$ basis.

[0014]
[Embodiment of the Invention]40 ** kinematic viscosity is 150 thru/or 25000cSt, and an invention-in-this-application person's etc. parts. When the infrared absorbance I is measured with an infrared total-internal-reflection absorption process, the infrared absorbance I in 740 cm^{-1} originating in $-(\text{CH}_2)_n-$ contains the polybutene which is less than 0.00119 70% of the weight or more, $\text{R-O-(R}^1\text{O)}_m\text{-(R}^2\text{O)}_n\text{-R}^3$. By addition of glycol ether expressed with the general formula of (however, hydrogen or a hydrocarbon group, R^1 , and R^2 are the carbon number 2 or an alkylene group of 3, and R and R^3 is $m+n=1\text{--}3$). It applied for the drawing working oil which consists of a lubricating oil which set 40 ** kinematic viscosity to 100 thru/or 5000cSt previously (Japanese Patent Application No. 09-112926, henceforth, precedence application). The drawing working oil concerning this precedence application can reduce the bottom oil in a pipe by low cost.

[0015]However, if drawing processing is performed using this lubricating oil, although bottom oil in a pipe after annealing will be made few, if the number of times of drawing becomes [many] and drawing working ratio becomes high, seizure will occur to a plug, therefore a plug life will fall, and. It became clear that product value might fall into a pipe when a plug mark occurs.

[0016]Then, invention-in-this-application persons did various researches that the lubricating oil for drawing processing which combines low bottom oil nature and the characteristic of the both sides of high lubricity should be developed further. As a result, this invention persons found out that the bottom oil nature could improve lubricity further, without spoiling the low bottom oil nature by decreasing by using polybutene as base oil as indicated by said precedence application, and adding the suitable oily agent for this.

[0017]Hereafter, the reason for limitation of the kinematic viscosity of a lubricating

oil and the fatty acid to add is explained. Generally, in drawing processing of copper or a copper alloy tube, the lubricating oil is supposed that it is introduced between steel or a copper alloy tube, and a plug, and an oil film is formed. There is little oil quantity into which the kinematic viscosity of a lubricating oil is introduced by less than 100 cSt at the time of drawing processing, and since film thickness is not enough, lubricity is bad. For this reason, between a copper pipe and a plug, printing occurs, plug life decline and a drawing fracture may be caused, and it is unsuitable as a lubricating oil.

[0018] If the kinematic viscosity of a lubricating oil exceeds 5000cSt, since the oil quantity which an oil film thick more than needed at the time of drawing processing is formed, and the amount of stuck oil of the copper pipe inner surface after drawing increases, and remains after annealing as a result increases and it becomes the cause that soldering is poor, it is not desirable.

[0019] From the above reason, the viscosity of the lubricating oil used for copper pipe drawing processing is limited to 100 thru/or 5000cSt.

[0020] Kinematic viscosity the polybutene exceeding 5000cSt like the invention concerning this application claim 1 and precedence application, If the infrared absorbance I in 740 cm^{-1} originating in $-(\text{CH}_2)_n-$ is less than 0.00119 when the infrared absorbance I is measured with an infrared total-internal-reflection absorption process, $\text{R}-\text{O}-(\text{R}^1\text{O})_m-(\text{R}^2\text{O})_n-\text{R}^3$. (However, R and R^3 is the carbon

number 2 or an alkylene group of 3, and hydrogen or a hydrocarbon group, R^1 , and R^2) It can be used for this invention by adding the glycol ether expressed with the general formula of being $m+n=1-3$ in less than 30% of the weight of the range, and adjusting viscosity to 100 thru/or 5000cSt.

[0021] Fatty acid is known as an oily agent and supposed that friction is reduced by adding. As a general tendency, if the carbon number of fatty acid becomes large, lubricity will improve by the addition, but since the boiling point goes up, bottom oil nature gets worse. This invention persons did not have enough lubricity, when the carbon number of the fatty acid to add became smaller than 6, and further, the corrosion susceptibility over copper increased and they found out that there was a possibility of causing abnormalities, such as discoloration. In order to dissipate out of a pipe promptly at the time of annealing, it is required for the boiling point to be 270 ** or less. If the carbon number of fatty acid becomes larger than 10, in order that the boiling point may exceed 270 **, there is a possibility of becoming the bottom oil in a pipe, and it is not desirable. Therefore, as for an additive agent, a carbon number is limited to fatty acid of 6 thru/or 10. About toxicity, neither of the compounds corresponds to a deleterious material classification, but it is satisfactory.

[0022] As fatty acid of 6, hexanoic acid has a carbon number. As fatty acid of 8, octanoic acid and 2-ethylhexanoic acid have a carbon number. As fatty acid of 9, decanoic acid has a carbon number. On the other hand, the carbon number of

pentanoic acid is 5, and since a carbon number is 12, lauric acid cannot be used for this invention.

[0023]In this invention, if an additive agent is fatty acid of the carbon numbers 6 thru/or 10, an effect will be demonstrated practically satisfactorily. On the other hand, the optimal carbon number exists in the fatty acid to add from the opposite relation of the lubricity and bottom oil nature which were described previously. Since lubricity will become the more outstanding thing if a carbon number becomes eight or more among fatty acid of the carbon numbers 6 thru/or 10, extension of a tool life can be expected further further. However, if a carbon number is set to 9 and 10, the residual oil quantity of what a problem does not have will increase practically.

Therefore, it is desirable to use fatty acid of the carbon number 8 as an additive agent. In fatty acid of the carbon number 8, an oily effect has a large structure, and since lubricity is excellent, n-octanoic acid of a straight chain is more desirable.

[0024]It is 6 thru/or 10, the number of carbon atoms is 8 desirably, and the number of carbon atoms of fatty acid which is an additive agent which can combine the low bottom oil nature corresponding to the purpose of this invention and any characteristic of high lubricity from the above reason is octanoic acid more desirably.

[0025]In this invention, the addition of fatty acid is 1 thru/or 10 % of the weight to the whole lubricating oil composition. Since lubricity is insufficient when a fatty acid addition is less than 1 % of the weight, a tool life does not improve. If the addition of fatty acid exceeds 10 % of the weight, a lubricative improved effect is saturated, and cannot expect the effect corresponding to an addition, but is inefficient. When the addition of fatty acid exceeds 10 % of the weight, it becomes impossible to say that no lubricating oils volatilize at the time of annealing, and may become bottom oil.

[0026]Even if fatty acid concerning this invention is any of an industrial use way and a reagent use, it can be used satisfactorily.

[0027]

[Example]Hereafter, as compared with the lubricating oil for drawing processing of a comparative example which separates from the characteristic from the range of this invention, the effect is explained about the lubricating oil for drawing processing concerning the example of this invention. The pipe with an outer diameter of 9.52 mm and a thickness of 0.41 mm was obtained by carrying out prescribed frequency drawing processing of the ingot of **** deoxidized copper in a bull block, after cold-rolling, hot extrusion and. The lubricating oil blended the additive agent specified to two kinds of base oil (A and B) by this invention, and used it for drawing processing. The base oil A adds 5% of diethylene glycol to the polybutene whose infrared

absorbance I in 740 cm^{-1} originating in $-(\text{CH}_2)_n-$ is less than 0.00119, The infrared

absorbance I in 740 cm^{-1} originating in $-(\text{CH}_2)_n-$ of what was adjusted so that the

kinematic viscosity in 40 ** might be set to 5000cSt, and the base oil B is polybutene whose kinematic viscosity in 40 ** is 5000cSt in less than 0.00119.

[0028]After rolling round a copper pipe to a 2000-m-long coiled form, passing nitrogen gas by 20-l. the flow for /in the pipe and performing the purge for 30 minutes after drawing processing at the time of pipe annealing, it annealed with the bright annealing furnace.

[0029]The bottom oil in a pipe was extracted by cutting the copper pipe sample for bottom oil measurement for every 15 10-m length from the coil after annealing, and washing an inner surface with a HCFC141b solvent (hydrochlorofluorocarbon). After warming the extract and making a part for a solvent evaporate, the residual oil quantity of per copper pipe 1m was computed by having measured the weight of the bottom oil in a pipe and having deducted blank quantity.

[0030>About printing of a tool, the total length of the copper pipe which was able to carry out drawing processing by the time printing marks occurred on the plug surface estimated. Printing marks judged the existence of viewing or generating with an optical microscope. After drawing total length amounted to 5 km, that from which printing produced that from which printing did not produce what plug printing does not produce O and 3 km afterward after O and 3-km drawing was estimated as x. If it is evaluation more than O practically, it will be judged that it is good.

[0031]After it used the phosphor copper wax (1.6 mm of wire sizes) of BCuP-2 and expanded evaluation material, evaluation of soldering inserted the copper pipe, and by propane, it was heated for 6 seconds and it soldered it. And when filled up with the chlorofluorocarbon of the pressure of 3.0×10^4 Pa in a pipe, that in which O and gas leakage occurred the thing without the gas leakage by being wax material un-filled up was made into x.

[0032]The result is shown in the following tables 1 thru/or 8. Tables 1 thru/or 4 show the kind, the kinetic viscosity at 40 **, the amount of the maximum residual oil, and the amount of average residual oil of an additive agent. Tables 5 thru/or 8 show the existence of the seizure of a tool, and existence with poor soldering. In the example in base oil, and Tables 2 and 6, the comparative example in the base oil A and Tables 4 and 8 of the example in the base oil B and Tables 3 and 7 are [Tables 1 and 5] the comparative examples in the base oil B.

[0033]

[Table 1]

	No.	添加剤	動粘度 cSt at 40℃	最大 残留油分量 (mg/m)	平均 残留油分量 (mg/m)
実 施 例	1	1%ヘキサン酸	4600	0.37	0.10
	2	5%ヘキサン酸	3400	0.41	0.11
	3	10%ヘキサン酸	2300	0.48	0.13
	4	1%オクタン酸	4600	0.38	0.10
	5	5%オクタン酸	3500	0.41	0.11
	6	10%オクタン酸	2500	0.48	0.13
	7	1%2-エチルヘキサン酸	4600	0.37	0.10
	8	5%2-エチルヘキサン酸	3600	0.41	0.11
	9	10%2-エチルヘキサン酸	2600	0.48	0.13
	10	1%デカン酸	4600	0.38	0.12
	11	5%デカン酸	3600	0.44	0.14
	12	10%デカン酸	2700	0.49	0.16

[0034]

[Table 2]

	No.	添加剤	動粘度 cSt at 40℃	最大 残留油分量 (mg/m)	平均 残留油分量 (mg/m)
実 施 例	13	1%ヘキサン酸	4600	0.38	0.10
	14	5%ヘキサン酸	3400	0.42	0.11
	15	10%ヘキサン酸	2300	0.48	0.13
	16	1%オクタン酸	4600	0.38	0.10
	17	5%オクタン酸	3500	0.43	0.11
	18	10%オクタン酸	2500	0.48	0.13
	19	1%2-エチルヘキサン酸	4600	0.39	0.10
	20	5%2-エチルヘキサン酸	3600	0.44	0.11
	21	10%2-エチルヘキサン酸	2600	0.48	0.13
	22	1%デカン酸	4600	0.38	0.12
	23	5%デカン酸	3600	0.44	0.14
	24	10%デカン酸	2700	0.49	0.16

[0035]

[Table 3]

	No.	添加剤	動粘度 cSt at 40℃	最大 残留油分量 (mg/m)	平均 残留油分量 (mg/m)
比較例	1	0.5%オクタン酸	4800	0.35	0.10
	2	15%オクタン酸	1800	1.89	0.62
	3	0.5%2-エチルヘキサン酸	4800	0.36	0.11
	4	15%2-エチルヘキサン酸	1900	1.72	0.53
	5	5%ペンタン酸	3300	0.40	0.14
	6	10%ペンタン酸	2200	0.48	0.17
	7	1%ラウリン酸	4900	1.21	0.42
	8	5%ラウリン酸	3800	2.24	0.87

[0036]

[Table 4]

	No.	添加剤	動粘度 cSt at 40℃	最大 残留油分量 (mg/m)	平均 残留油分量 (mg/m)
比較例	9	0.5%オクタン酸	4800	0.37	0.10
	10	15%オクタン酸	1800	1.92	0.65
	11	0.5%2-エチルヘキサン酸	4800	0.37	0.13
	12	15%2-エチルヘキサン酸	1900	1.91	0.66
	13	5%ペンタン酸	3300	0.41	0.11
	14	10%ペンタン酸	2200	0.49	0.13
	15	1%ラウリン酸	4900	1.23	0.44
	16	5%ラウリン酸	3800	2.46	0.89

[0037]

[Table 5]

	No.	添加剤	工具の 焼き付き	ろう付け 不良有無
実 施 例	1	1%ヘキサン酸	○	○
	2	5%ヘキサン酸	○	○
	3	10%ヘキサン酸	○	○
	4	1%オクタン酸	◎	○
	5	5%オクタン酸	◎	○
	6	10%オクタン酸	◎	○
	7	1%2-エチルヘキサン酸	◎	○
	8	5%2-エチルヘキサン酸	◎	○
	9	10%2-エチルヘキサン酸	◎	○
	10	1%デカン酸	◎	○
	11	5%デカン酸	◎	○
	12	10%デカン酸	◎	○

[0038]

[Table 6]

	No.	添加剤	工具の 焼き付き	ろう付け 不良有無
実 施 例	13	1%ヘキサン酸	○	○
	14	5%ヘキサン酸	○	○
	15	10%ヘキサン酸	○	○
	16	1%オクタン酸	◎	○
	17	5%オクタン酸	◎	○
	18	10%オクタン酸	◎	○
	19	1%2-エチルヘキサン酸	◎	○
	20	5%2-エチルヘキサン酸	◎	○
	21	10%2-エチルヘキサン酸	◎	○
	22	1%デカン酸	◎	○
	23	5%デカン酸	◎	○
	24	10%デカン酸	◎	○

[0039]

[Table 7]

	No.	添加剤	工具の 焼き付き	ろう付け 不良有無
比較例	1	0.5%オクタン酸	×	○
	2	15%オクタン酸	◎	×
	3	0.5%2-エチルヘキサン酸	×	○
	4	15%2-エチルヘキサン酸	◎	×
	5	5%ペンタン酸	×	○
	6	10%ペンタン酸	×	○
	7	1%ラウリン酸	◎	×
	8	5%ラウリン酸	◎	×

[0040]

[Table 8]

	No.	添加剤	工具の 焼き付き	ろう付け 不良有無
比較例	9	0.5%オクタン酸	×	○
	10	15%オクタン酸	◎	×
	11	0.5%2-エチルヘキサン酸	×	○
	12	15%2-エチルヘキサン酸	◎	×
	13	5%ペンタン酸	×	○
	14	10%ペンタン酸	×	○
	15	1%ラウリン酸	◎	×
	16	5%ラウリン酸	◎	×

[0041]As shown in these tables 1 thru/or 8, the lubricating oil for drawing processing of example No.1 – 24 had few amounts of residual oil in a pipe, and printing did not produce it to a plug, and leak of the gas by poor soldering was not accepted, either.

[0042]On the other hand, although the lubricating oil of comparative example No.1.3.9.11 had added the fatty acid (octanoic acid, 2-ethylhexanoic acid) which has eight carbon atoms, since there were few the additions as 0.5%, good lubrication performance was not obtained but printing produced it to the plug.

[0043]Although comparative example No.2.4.10.12 had added the fatty acid (octanoic acid, 2-ethylhexanoic acid) which has eight carbon atoms, since there were many the additions as 15%, there were many amounts of residual oil in a pipe after annealing, and leak of the gas by poor soldering was accepted.

[0044]Since comparative example No.5.6.13.14 had added the fatty acid (pentanoic acid) which has five carbon atoms, good lubrication performance was not obtained but printing produced it to the plug.

[0045]Since comparative example No.7.8.15.16 had added the fatty acid (lauric acid) which has 12 carbon atoms, the pyrolysis nature at the time of annealing was bad,